

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-153923

(43)Date of publication of application : 13.06.1990

(51)Int.Cl.

C08G 64/30

(21)Application number : 63-308388

(71)Applicant : NIPPON G II PLAST KK

(22)Date of filing : 06.12.1988

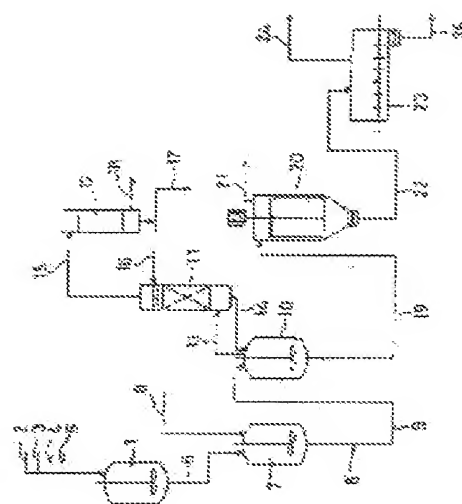
(72)Inventor : TOMINARI KENICHI  
KANAZAWA AKIO  
SHIGETA YASUJIRO

## (54) PRODUCTION OF POLYCARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title high-molecular weight polymer having improved mechanical properties and color tone by subjecting an aromatic organic dihydroxyl group compound and a carbonic acid diester in a molten state to polycondensation successively in a specific tank type reaction tank, a thin film type evaporator and a horizontal stirring polymerization tank.

CONSTITUTION: A mixture of an aromatic organic dihydroxyl group compound and a carbonic acid diester in a molten state is fed to one or more tank type reaction tanks 1, 7 and 10 having an agitating element attached to a vertical revolving shaft, subjected to polycondensation to form a polymer having 0.05-0.4dl/g intrinsic viscosity  $[\eta]$  (measured in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at 20° C), which is sent to a thin film type evaporator 20. A thin film of the polymer is formed, subjected to polycondensation while evaporating formed phenol, etc., to give a polymer having 0.1-0.5dl/g  $[\eta]$ . The polymer is then fed to a horizontal stirring polymerization tank 23 having an agitating element with length L and diameter D perpendicularly attached to a horizontal revolving shaft and 1-15 L/D and subjected to polycondensation to give the aimed polymer having 0.3-1.0dl/g  $[\eta]$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-153923

⑪ Int. Cl.<sup>8</sup>  
C 08 G 84/30

識別記号  
NPU

庁内整理番号  
6904-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 ポリカーボネートの製造方法

⑮ 特 願 昭63-308388

⑯ 出 願 昭63(1988)12月6日

⑰ 発 明 者 富 成 研 一 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 金 澤 明 郎 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 重 田 安 治 郎 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 日本ジーイープラス株式会社 東京都中央区日本橋本町2丁目7番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

ポリカーボネートの製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを溶融重合してポリカーボネートを製造するに際して、

上記モノマー混合物を溶融下に、垂直回転軸と、この垂直回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する少なくとも1基以上の槽型反応槽に供給して重合反応を行ない、20での塩化メチレン溶液中で測定した固有粘度 $[\eta]$ が0.05~0.4 dl/gであるポリカーボネートを得る第1重合反応工程と、

上記第1重合反応工程で得られたポリカーボネートを、このポリカーボネートの薄層を形成するとともに反応により生成したフェノールなどの抽出物および一部未反応モノマーを溶融させる少なくとも1基以上の薄層型蒸発装置に供給して蒸発合

反応を行ない、上記固有粘度 $[\eta]$ が0.1~0.5 dl/gであるポリカーボネートを得る第2重合反応工程と、

上記第2重合反応工程で得られたポリカーボネートを、水平回転軸と、この水平回転軸にほぼ直交に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転軸の長さを $L$ とし、攪拌翼の回転速度を $\omega$ としたときに $L/\omega$ が1~15である少なくとも1基以上の槽型攪拌混合槽に供給して重合反応を行ない、上記固有粘度 $[\eta]$ が0.3~1.0 dl/gであるポリカーボネートを得る第3重合反応工程とからなることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、ポリカーボネートの製造方法に関し、さらに詳しくは、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応によるポリカーボネートの製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性に優れ、しかも耐熱性、透明性などにも優れており、広く用いられている。このようなポリカーボネートを製造する方法の一つに、ビスフェノールなどの芳香族系有機二水炭素化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを熔融状態でエステル交換反応（重縮合反応）させる方法がある。たとえばベルギー特許第532548号（1954年）明細書には、少量のエステル交換反応触媒の存在下で、ビスフェノールAとジフェニルカーボネートとを熔融状態でエステル交換反応を行なって副生するフェノールを蒸留してポリカーボネートを得る方法が開示されている。上記熔融状態で行なわれるエステル交換反応は、一般に塊状重縮合反応であり、副生するフェノールは、攪拌混合槽で、エステル交換反応開始に必要な最低温度約150℃から約350℃まで反応温度を徐々に上げるとともに、大気圧から約0.1 mmHgまで反応圧力を徐々に下げることによって反応混合物から留法される。

しかしながら、上記いずれの方法も、副生するフェノールなどの留出物を反応混合物から満足できるほど効率よく留法するという効果を上げるに至っていない。

ところで、エステル交換反応の最終段階における重縮合反応器として槽型反応器を用いる場合には、反応混合物の単位処理量当たりの蒸発表面積を大きくすることができないため、反応混合物の槽型反応器における滞留時間を長くする必要がある。したがって、反応混合物は長い熱履歴を経ることになるため、得られる生成物の着色度が高いという問題点がある。

また、エステル交換反応の最終段階における重縮合反応器として遠心分離器を用いる場合には、反応混合物の単位処理量当たりの蒸発表面積を大きくすることができるので、反応混合物の遠心分離器における滞留時間を短くすることができる。しかしながら、生成するポリマーの一部は、回転軸、羽根、内部輪受などに付着して長い熱履歴を経るため、高度した分解物がポリ

メーに混入するという問題点がある。しかしながら、上記反応の完結が近づくにしたがって、反応混合物の粘性が極めて高くなっていく（反応条件によって異なるが約10,000～100,000ポイズ以上）ため、副生するフェノールなどの留出物を反応混合物から効率よく留法することが困難となるという問題点があった。

この問題点を解決するため、従来、エステル交換反応は、反応混合物の粘性が比較的低い状態において通常の攪拌条件下で低分子量プレポリマーを合成する前重縮合段階と、反応混合物の粘度が高くなった状態において特殊な攪拌型式を用いて高分子量ポリマーを合成する後重縮合段階とに分けて行なわれている。低分子量プレポリマーを合成する前重縮合段階でのエステル交換反応は、一般に槽型反応器が用いられ、固分式または連続式で行なわれる。また高分子量ポリマーを合成する後重縮合段階でのエステル交換反応は、攪拌翼が特殊な形状である攪拌装置付き槽型反応器を用いる固分式、または遠心分離器、ポンプ式押出機などを用いる連続式で行なわれる。

マーカーに混入するという問題点がある。

また、エステル交換反応の最終段階における重縮合反応器として1軸のベント式押出機を用いる場合には、生成するポリマーの一部がスクリー漏部に付着するため、好ましくない着色生成物が得られるという問題点がある。

また、エステル交換反応の最終段階における重縮合反応器としてセルフクリーニングタイプの2軸ベント式押出機を用いる場合には、ポリマーがスクリー部に付着することはほとんどないため、着色生成物が生じることはない。しかしながら、この2軸ベント式押出機は、製造機の上ホールドアップが小さく、単位処理量当たりの蒸発コストが非常に高くなるため、スモールアップにも限界がある。したがって、反応混合物の滞留時間を極力短縮する必要があり、前重縮合段階と比較して反応温度、反応圧をともにより厳しい条件にしなければならないため、生成するポリマーが特に反応温度の影響により着色、変質するという問題点がある。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、優れた機械的性質を有し、しかも色調が改良されたポリカーボネートを得ることができるとするポリカーボネートの製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るポリカーボネートの製造方法は、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを溶媒溶液中にポリカーボネートを製造するに際して、

上記モノマー混合物を溶媒中に、垂直回転槽と、この垂直回転槽に取り付けられた攪拌翼とを具備する少なくとも1基以上の撹拌反応槽に供給して重縮合反応を行ない、20℃での還元メチレン溶液中で測定した粘度係数 $[\eta]$ が0.05~0.4 dl/gであるポリカーボネートを得る第1重縮合反応工程と、

上記第1重縮合工程で得られたポリカーボネートを、このポリカーボネートの薄膜を形成すると

ともに反応により生成したフェノールなどの副産物および一部未反応モノマーを蒸発させる少なくとも1基以上の蒸発型蒸発装置に供給して重縮合反応を行ない、上記粘度係数 $[\eta]$ が0.1~0.5 dl/gであるポリカーボネートを得る第2重縮合反応工程と、

上記第2重縮合工程で得られたポリカーボネートを、水平回転槽と、この水平回転槽に係保装置に取り付けられた相互に不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転槽の速度を $\omega$ とし、攪拌翼の回転速度を $\Omega$ としたときに $\Omega/\omega$ が1~1.5である少なくとも1基以上の撹拌攪拌装置に供給して重縮合反応を行ない、上記粘度係数 $[\eta]$ が0.3~1.0 dl/gであるポリカーボネートを得る第3重縮合反応工程とからなることを特徴としている。

本発明によれば、優れた機械的性質を有し、しかも色調が改良された高分子量のポリカーボネートを製造することができる。

発明の具体的説明

以下、本発明に係るポリカーボネートの製造方法を具体的に説明する。

本発明ではポリカーボネートを製造するに際して、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとが用いられる。

本発明で用いられる芳香族系有機二水酸基化合物とは、下記式〔1〕



(式中Xは、 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}_1 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ は水素原子または1価の炭化水素基であり、 $\text{R}_2$ は2価の炭化水素基である。また芳香族は、1価の炭化水素基を有していてもよい。)で表される化合物である。

このような芳香族系有機二水酸基化合物としては、具体例には、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,4'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシ-1-ブチルフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルジフェニルエーテルなどのジヒドロキシアリールエーテル類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルジフェニルスルフィドなどのジヒドロキシアリールスルフィド類、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルジフェニルスルホキシドなどのジヒドロキシアリールスルホキシド類、4,4'-

ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ジメチルジフェニルスルホンなどのジヒドロキシジアリールスルホン類などが用いられる。

これらのうちでは、特に2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが好ましい。

また炭酸ジエステルとしては、具体的には、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、α-ナフチルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネートなどが用いられる。

これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

またこれらの炭酸ジエステルは、ジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルを含有していてもよい。このようなジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルなどが列挙できる。

上記のようなジカルボン酸あるいはジカルボン

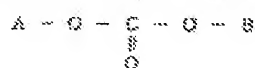
酸ジエステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られるが、本発明のポリカーボネートの製造方法には、このポリエステルポリカーボネートの製造方法も含まれる。

本発明でポリカーボネートを製造するに際して、上記のような炭酸ジエステルは、芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して、1.01~1.30モル好ましくは1.02~1.20モルの量で用いられる。

本発明では、上記のような芳香族系有機二水酸基化合物とジフェニルカーボネート類とを熔融重合してポリカーボネートを製造するに際して、反応系に末端封止剤として炭素数が17~40の炭酸ジエステルを、芳香族系有機二水酸基化合物に対して0.05~10モル%好ましくは0.5~7モル%さらに好ましくは1~5モル%の量で存在させて製造することも可能である。

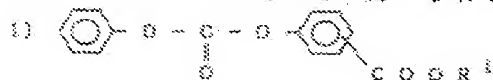
末端封止剤としての炭素数が17~40の炭酸

ジエステルとしては、通常、一般式

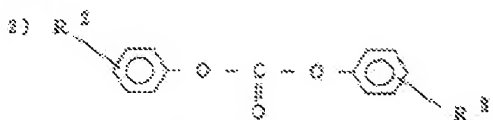


(式中、Aは炭素数5~35の基であり、Bは炭素数10~25の基である。)で示される化合物が用いられる。

上記のような炭酸ジエステルとしては、具体的には、下記のような化合物が用いられる。



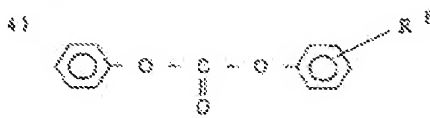
(式中、 $R^1$ は炭素数3から18の炭化水素基である)



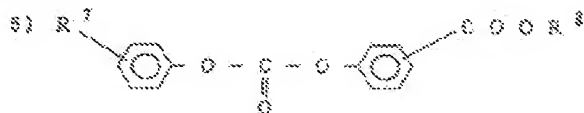
(式中、 $R^2$ および $R^3$ はそれぞれ同一であってもよく、また異なってもよく、 $R^2$ は炭素数1から19の、 $R^3$ は炭素数4から19の炭化水素基である)



(式中、 $R^4$ は炭素数が1から17の炭化水素基であり、 $R^5$ 炭素数が1から11の炭化水素基である)



(式中、 $R^6$ は炭素数4から19の炭化水素基である)



(式中、 $R^7$ および $R^8$ はそれぞれ同一であってもよく、また異なってもよく、 $R^7$ は炭素数1から19の、 $R^8$ は炭素数3から18の炭化水素基である)

上記のような本発明で用いられる末端封止剤としての炭酸ジエステルとしては、より具体的には、

以下のような化合物が好ましく用いられる。

カルボトキシフェニルフェニルカーボネート、メチルフェニルブチルフェニルカーボネート、エチルフェニルブチルフェニルカーボネート、ジブチルフェニルカーボネート、ジフェニルフェニルカーボネート、ジビフェニルカーボネート、クミルフェニルフェニルカーボネート、ジクミルフェニルカーボネート、ナフチルフェニルフェニルカーボネート、ジナフチルフェニルカーボネート、カルボプロキシフェニルフェニルカーボネート、カルボヘプトキシフェニルフェニルカーボネート、カルボメトキシブチルフェニルフェニルカーボネート、カルボプロトキシフェニルメチルフェニルフェニルカーボネートなどである。

このような炭酸ジエステルを末端封止剤として用いる場合は、予め反応系に全量添加しておいてもよく、また予め反応系に一部添加しておき、反応の進行に伴って残部を添加してもよい。さらに場合によっては、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの縮合反応が一部進行した後

に、反応系に全量添加してもよい。

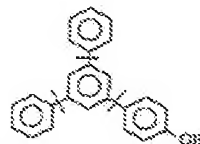
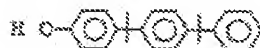
本発明では、また末端封止剤として、反応系に炭酸数が10～40好ましくは15～40のアルキルフェノール類を、芳香族系有機二水酸基化合物に対して0.05～10モル%好ましくは0.5～7モル%さらに好ましくは1～3モル%の量で存在させて、ポリカーボネートを製造することも可能である。

本発明では、炭酸数が10～40のアルキルフェノール類として、以下のような化合物が用いられる。

o-o-ブチルフェノール  
s-o-ブチルフェノール  
p-o-ブチルフェノール  
o-i-ブチルフェノール  
s-i-ブチルフェノール  
p-i-ブチルフェノール  
o-t-ブチルフェノール  
s-t-ブチルフェノール  
p-t-ブチルフェノール

o-o-ペンチルフェノール  
s-o-ペンチルフェノール  
p-o-ペンチルフェノール  
o-o-ヘキシルフェノール  
s-o-ヘキシルフェノール  
p-o-ヘキシルフェノール  
o-シクロヘキシルフェノール  
s-シクロヘキシルフェノール  
p-シクロヘキシルフェノール  
o-フェニルフェノール  
s-フェニルフェノール  
p-フェニルフェノール  
o-o-ニルフェノール  
s-o-ニルフェノール  
p-o-ニルフェノール  
o-クミルフェノール  
s-クミルフェノール  
p-クミルフェノール  
o-ナフチルフェノール  
s-ナフチルフェノール

p-ナフチルフェノール  
2,6-ジ-*i*-ブチルフェノール  
2,6-ジ-*i*-ブチルフェノール  
2,6-ジ-*i*-ブチルフェノール  
2,6-ジ-*i*-ブチルフェノール  
2,6-ジクミルフェノール  
2,6-ジクミルフェノール



などの構造をもつ1種のフェノール類である。

このようなアルキルフェノール類のうち、芳香族をもつ有する2種フェノールが好ましく、特にp-クミルフェノール、p-フェニルフェノールなどが好ましい。

末端封止剤として、このようなアルキルフェノール類を用いる場合は、予め反応系に全量添加しておいてもよく、また予め反応系に一部添加し

である。反応の進行に伴って残部を添加してもよい。さらに場合によっては、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの縮合反応が一部進行した後に、反応系に金属添加してもよい。

本発明では、上記のような芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを溶融縮合してポリカーボネートを製造するに際して、従来から公知の触媒あるいは本出願人によって新たに開発された触媒を用いることができる。たとえば、特公開88-1884号公報あるいは特公開88-18842号公報に記載されて触媒、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、亜鉛、カドミウム、スズ、アンチモン、鉛、マンガン、コバルト、ニッケルなどの金属の酢酸塩、炭酸塩、水酸塩、酸化物、水酸化物、水素化物あるいはアルコラートなどが用いられ、また含窒素塩基性化合物と水酸または水酸エステル、リン化合物などが用いられる。さらにその他チタン酸塩、ベンゼンスルホン酸塩なども用いら

れる。

これらの触媒は、原料として用いられる芳香族系有機二水酸基化合物1モルに対して $10^{-6}$ ~ $10^{-1}$ モル好ましくは $10^{-6}$ ~ $10^{-2}$ モルの量で用いられることが好ましい。

以下に特に好ましい触媒系について詳述する。

本発明では、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとを溶融縮合してポリカーボネートを製造するに際して、


(a) 含窒素塩基性化合物

(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物

(c) ホウ酸またはホウ酸エステルのうち(a)および(b)、(a)および(c)、(b)および(c)または(a)、(b)および(c)

からなる触媒を用いることが特に好ましい。

(a) 含窒素塩基性化合物としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルア

モニウムヒドロキシド( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド(- $\text{CH}_2$ )( $\text{Me}_3\text{NOH}$ )などのテトラアルキルまたはアリール、アルアリールアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミンなどの三級アミン類、 $\text{R}_2\text{NH}$ (式中Rはメチル、エチルなどのアルキル、フェニル、トリルなどのアリール基などである)で示される二級アミン類、 $\text{RNH}_2$ (式中Rは上記と同じである)で示される一級アミン類、あるいはアンモニウム、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Bu}_4\text{NBOPh}_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート( $\text{Me}_4\text{NBOPh}_4$ )などの塩基性塩などが用いられる。

これらのうち、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類が特に好ましい。

(b) アルカリ金属化合物としては、具体的には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウムなどが用いられる。

また(b) アルカリ土類金属化合物としては、具体的には、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酢酸カルシウム、酢酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ストロンチウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸ストロンチウムなどが用いられる。



(c) ホウ酸またはホウ酸エステルとしては、ホウ酸または一般式  $(OR)_n(OH)_{3-n}$  (式 中 R は、メチル、エチルなどのアルキル、フェニルなどのアリールなどであり、n は 1, 2 または 3 である) で示されるホウ酸エステルが用いられる。

このようなホウ酸エステルとしては、具体的には、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリヘキシル、ホウ酸トリヘプチル、ホウ酸トリフェニル、ホウ酸トリトリル、ホウ酸トリナフチルなどが用いられる。

上記のような(a) 含窒素塩基性化合物が用いられる場合は、芳香族系有機二水酸基化合物 1 モルに対して、 $10^{-3} \sim 10^{-1}$  モル好ましくは  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  モルの量で、(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物が用いられる場合は  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  モル好ましくは  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  モルの量で特に好ましくは  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  モル量で用いられ、そして(c) ホウ酸またはホウ酸エステルが用いられる場合は  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  モル好ま

しくは  $10^{-2} \sim 10^{-4}$  モルの量で特に好ましくは  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  モル量で用いられる。

(a) 含窒素塩基性化合物が芳香族系有機二水酸基化合物 1 モルに対して  $10^{-3}$  モル未満であると、エステル交換反応、重合反応が遅くなり、そのためアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物の量を増加しなければならなくなり、その結果、得られるポリカーボネートの色相、耐熱性、耐水性などが低下する傾向が生じ、一方  $10^{-1}$  モルを超えると、得られるポリカーボネートの色相および耐水性などが低下する傾向が生ずる。

また(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物が芳香族系有機二水酸基化合物 1 モルに対して  $10^{-3}$  モル未満であると、重合活性、特に高温での重合速度が著しく低下する傾向が生じ、一方  $10^{-2}$  モルを超えると、重合活性は向上するが、得られるポリカーボネートの色相、耐熱性、耐水性が低下する傾向が生ずる。

また(c) ホウ酸またはホウ酸エステルが芳香族系有機二水酸基化合物 1 モルに対して  $10^{-3}$  モル

未満であると、熱変性後の分子量の低下が大きくなる傾向が生じ、一方  $10^{-1}$  モルを超えると、得られるポリカーボネートの耐水性が低下する傾向が生ずる。

このように(a) 含窒素塩基性化合物と(b) アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物と、(c) ホウ酸またはホウ酸エステルのうち(a) および(b)、(a) および(c)、(b) および(c) または(a)、(b) および(c) からなる組合は、高い重合活性を有して高分子量のポリカーボネートを生成させることができ、しかも得られるポリカーボネートは、耐熱性および耐水性に優れ、その上色相が改良され、透明性に優れている。

次に、本発明に係るポリカーボネートの製造方法を図に基き説明する。

第1図は、本発明に係るポリカーボネートの製造方法を実施するための代表的な工程図の一例である。

#### 〔第1図組合反応工程〕

まず、製造ページ下の槽型攪拌槽1に、原料モノ

マーとして、たとえば芳香族系有機二水酸基化合物であるビスフェノールA、炭酸ジエステルであるジフェニルカーボネートをそれぞれ溶融状態にて原料導入管2、3(ジカルボン酸エステルであるテレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニルを用いる場合は4、5)を介して導入し、これらの原料モノマーを充分に攪拌混合した後、溶融状態にある上記モノマー混合物を、原料移送用導管6を介して、駆動回転軸と、この駆動回転軸に取り付けられた攪拌翼とを具備する槽型反応槽7に供給する。

この槽型反応槽7は、少なくとも1個以上のタービン翼、パドル翼、アンカー翼、ヘリカルリボン翼またはこれら翼に改良を加えた翼を具備している。本発明においては、このような槽型反応槽を少なくとも1基以上用いる。

エステル交換反応開始温度にコントロールされた上記槽型反応槽7において、モノマーまたはフェノール等に溶解した少量のホウ酸またはホウ酸エステルを導入管8を介してこの槽型反応槽7

に連続的に供給して操作を行なう。

次に、この反応混合物を、触媒導入管8'を介して金属表面活性化化合物および(または)、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を少量添加しながら調整原料移送用導管9を介して後述するような第1重縮合反応を行なうに適した温度・圧力条件にコントロールされた槽型反応槽10に供給し、上記反応混合物をさらに反応させてポリカーボネートを得る。

上記第1重縮合反応における反応温度は、通常50〜270℃、好ましくは150〜260℃の範囲であり、また圧力は常圧から6mmHgまで減圧することができ、この場合の減圧条件の下限の圧力は、400〜5mmHg、好ましくは300〜5mmHgの範囲に設定することができる。

この第1重縮合反応工程では、20℃の塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01〜0.4dl/g、好ましくは0.03〜0.35dl/gであるポリカーボネートを得る。

次に重縮合反応を行なう。

この遠心薄膜型蒸発装置9は、反応溶液を機械的遠心力、反応溶液の粘性力、分散装置などにより伝熱面に反応溶液の薄膜を形成し、フェノールおよびモノマーの蒸発を促進させる方式の薄膜型蒸発装置である。本発明においては、遠心薄膜型蒸発装置などの薄膜型蒸発装置を少なくとも1基以上用いる。

上記第2重縮合反応における反応温度は、通常180〜285℃、好ましくは200〜270℃の範囲であり、また圧力は1〜50mmHg、好ましくは1〜30mmHgの範囲である。

この第2重縮合反応工程では、20℃塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.1〜0.5dl/g、好ましくは0.15〜0.45dl/g、さらに好ましくは0.15〜0.4dl/gであるポリカーボネートを得る。

本発明の第1重縮合反応工程および/または第2重縮合反応工程で生成するポリカーボネートの極限粘度 $[\eta]$ が0.3dl/gに達する段階ま

なお、この反応において副生するフェノールの蒸気および一部の未反応モノマーの蒸気を、導管11を介して蒸留塔12に導入し、遠流フェノール用導管13を介して供給される遠流フェノールと接触させて精留する。精留した未反応モノマーは、導管14を介して槽型反応槽10に再び供給される。一方フェノールの蒸気は、フェノールベーパー用導管15を介して凝縮器16に導入され凝縮する。凝縮したフェノールの一部は、遠流として蒸留塔12に導入し、残りのフェノールはフェノール回収用導管17を介して系外に除去され、また未凝縮のフェノールは、ベント用導管18を介してコールドトラップで捕集される。

#### 【第2重縮合反応工程】

次に、上記第1重縮合工程で得られたポリカーボネートを、プレポリマー移送用導管19を介して遠心薄膜型蒸発装置20に供給して、後述するような第2重縮合反応を行なうに適した温度・圧力条件下で、副生するフェノールおよび一部未反応モノマーをベント用導管21を介して系外に除

で反応が行なわれる反応装置において、ポリカーボネートの色調の観点から、反応装置を構成する機器、配管などの構成部品の原料モノマーまたは重合液に接する部分(以下、接触部と称する)の表面材料が、接触部の全表面積の少なくとも90%以上を占める割合で、ガラス、ニッケル、タンタル、クロム、テフロンのうち1種または2種以上から構成されていることが好ましい。本発明においては、接触部の表面材料が上記物質から構成されていればよく、上記物質と他の物質とが含有する張り合わせ材料、あるいは上記物質を他の物質にメッキした材料などを表面材料として用いることができる。

#### 【第3重縮合反応工程】

次に、上記第2重縮合反応工程で得られたポリカーボネートを、プレポリマー移送用導管22を介して、水平回転軸と、この水平回転軸にはほぼ直交に取り付けられた板状の不連続な攪拌翼とを有し、かつ水平回転軸の長さを $l$ とし、攪拌翼の回転直径を $D$ としたときに $l/D$ が1〜1.5である

機型攪拌重合槽23に供給して第3重合反応の温度・圧力条件下で、副生するフェノールおよび一部未反応モノマーをベント用導管24を介して系外に除去して重合反応を行なう。

この機型攪拌重合槽23は、一本または二本以上の水平な回転軸を有し、この水平回転軸に円板型、車輪型、指型、棒型、流降型などの攪拌翼を1個または2個以上組合わせて、回転軸当たり少なくとも2段以上設置されており、この攪拌翼により反応溶液をかき上げまたは押し広げて反応溶液の表面更新を行なう機型高粘度液処理装置であり、本明細書中、上記「反応溶液の表面更新」という語は、液表面の反応溶液が液表面下部の反応溶液と入れ替わることを意味する。本発明においては、このような機型攪拌重合槽を少なくとも1基以上用いる。

上記第3重合反応における反応温度は、通常240〜320で、好ましくは250〜290の範囲であり、また圧力は4 mmHg以下、好ましくは2 mmHg以下である。

本発明によれば、芳香族系有機二水酸基化合物と炭酸ジエステルとの混合物を溶融下に、特定の機型反応槽にて重合反応を行ない、20での塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.05〜0.4 dl/gであるポリカーボネートを得る第1重合反応工程、

上記第1重合工程で得られたポリカーボネートを、特定の機型攪拌重合槽にて重合反応を行ない、上記極限粘度 $[\eta]$ が0.1〜0.5 dl/gであるポリカーボネートを得る第2重合反応工程、および

上記第2重合工程で得られたポリカーボネートを、特定の機型攪拌重合槽にて重合反応を行ない、上記極限粘度 $[\eta]$ が0.3〜1.0 dl/gであるポリカーボネートを得る第3重合反応工程を経てポリカーボネートを製造するので、優れた機械的性質を有し、しかも色相が改良された高分子量のポリカーボネートが得られる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

本発明で用いられる機型攪拌重合槽は、装置構造上、2軸ベント式押出機と比較してカールドアップが大きいため、反応混合物の滞留時間を長くすることによって反応条件（特に温度）を下げることであり、より色相の改良された、機械的性質の優れたポリカーボネートを得ることが可能となる。

この第3重合反応工程では、20での塩化メチレン溶液中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.3〜1.0 dl/g、好ましくは0.33〜0.9 dl/g、さらに好ましくは0.35〜0.8 dl/gであるポリカーボネートを得る。

本発明においては、機型攪拌重合槽で重合反応を行なった後2軸ベント式押出機を用いることもできる。本発明で2軸ベント式押出機を用いる場合、前段の機型攪拌重合槽にて重合反応がかなり進んでいるため、2軸ベント式押出機の反応条件を緩和することができ、ポリカーボネートの品質劣化を防止することが可能となる。

#### 発明の効果

まず、実施例および比較例で得られたポリマーの極限粘度 $[\eta]$ 、色相[b値]、ヘイズ、光線透過率、アイゾット衝撃強度（ノッチ付）および末端水酸基濃度の試験方法を下記に示す。

#### 〔試験方法〕

- (1) 極限粘度 $[\eta]$ ：塩化メチレン中（0.5 dl/g）、20でウベローデ粘度計を用いて測定した。
- (2) 色相[b値]：2 mm厚のプレスシートのL a b値を日本電色工業㈱のColor and Color Difference Meter ND-10010を用い、透色法にて測定し、黄色度の尺度としてb値を用いた。
- (3) ヘイズ、(4) 光線透過率：2 mm厚のプレスシートを用いて日本電色工業㈱のオートマチックデジタルヘイズメーター NDH-20Dにて測定した。
- (5) アイゾット衝撃強度（ノッチ付）：2 mm厚のプレス板を用いて、ASTM D 256に従

い米倉社製のY81-30を使用して測定した。

- (3) 末端水酸基濃度: 0.4 g のサンプルを 3 ml のクロロホルムに溶解し、40℃にて、日本電子製の<sup>13</sup>C-NMR GX-270で測定した。

#### 実施例 1

ビスフェノール A 0.44 g-モル、ジフェニルカーボネート 0.49 g-モルを 250 リットル撹拌攪拌槽に仕込み、窒素置換をした後に 140℃で溶解した。次にこれを 180℃まで昇温し、ほう酸を 0.11 g-モル添加し、30 分間攪拌する。次に触媒としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 0.11 g-モルおよび炭酸水素ナトリウムを 0.003 g-モル添加し、温度を 240℃まで上昇させると同時に圧力を徐々に 1.5 mmHg まで下げた。温度圧力を一定に保ち留出するフェノールの量を測定し、留出するフェノールがなくなった時点で窒素にて大気圧に戻した。反応に要した時間は 2 時間であった。得

られた反応物の極限粘度 [η] は 0.15 であった。

次にこの反応物をギヤポンプで昇圧し、遠心式薄膜蒸発機に送入し、反応を進めた。薄膜蒸発機の温度、圧力はそれぞれ 260℃、4 mmHg にコントロールした。蒸発機下部よりギヤポンプにて抜き出したプレポリマーはダイを通して窒素雰囲気下でスタンド状とし、カッターで切断し、ペレットとした。このプレポリマーの極限粘度 [η] は 0.35 であった。

次にこのプレポリマーを 280℃、0.4 mmHg にコントロールされた 2 軸撹拌型押出重合槽 (L/D=5、撹拌翼間距離 150 mm、内容積 40 リットル) に押出機にて 20 mm/時間 で送り込み滞留時間も 0 分にて重合させた。得られたポリマーの極限粘度 [η] は 0.62 であった。

他の試験結果を表 1 に示す。

#### 実施例 2

実施例 1 において、ほう酸を 0.05 g-モル、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを

0.05 g-モルとした以外は、実施例 1 と同様の条件で重合を行なってポリマーを得。得られたポリマーについて上記試験を行なった。

結果を表 1 に示す。

#### 実施例 3

実施例 1 において、末端封止剤として 2-カルボメトキシ-1-(4-フルフェニル)フェニルカーボネートをビスフェノール A に対して 5 モル % の割合で 2 段階重合反応で得られたプレポリマーに添加混合し、押出機を用いて 2 軸撹拌型押出重合槽に送り込む以外は、実施例 1 と同様の条件で重合を行なってポリマーを得。得られたポリマーについて上記試験を行なった。

結果を表 1 に示す。

#### 実施例 4

実施例 1 において、末端封止剤としてパラグアイルフェノールをビスフェノール A に対し、5 モル % の割合で原料のビスフェノール A に混合した以外は、実施例 1 と同様の条件で重合を行なってポリマーを得。得られたポリマーについて上記試験

を行なった。

結果を表 1 に示す。

#### 比較例 1

実施例 1 と同様の方法にて 2 段階重合を行ない、極限粘度 [η] が 0.35 のプレポリマーを得た。このプレポリマーを 2 軸ベント式押出機 (35 mm L/D=30 同方向回転) に 5 mm/時間 で供給した。この時シリンダーの温度は 280℃、ベント部の圧力を 0.4 mmHg にコントロールした。この時の滞留時間は 4 分であった。得られたポリマーの極限粘度 [η] は 0.47 であった。

他の試験結果を表 1 に示す。

#### 比較例 2

比較例 1 において、触媒としてほう酸 0.22 g-モル、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドを 0.22 g-モル、炭酸水素ナトリウムを 0.006 g-モル添加した以外は、比較例 1 の条件にて重合を行なってポリマーを得。得られたポリマーについて上記試験を行なった。

結果を表 1 に示す。

## 比較例 3

実施例 1 において、得られた第 2 段階縮合反応後のプレポリマーのペレットを押出機を用いて温度 280 で、圧力 0.4 MPa にコントロールされた遠心薄層装置後に送り込み反応させた。得られたポリマーの極限粘度  $[\eta]$  は 0.60 であった。

他の試験結果を表 1 に示す。

表 1

	極限粘度 [ $\eta$ ] dl/g	外 観 (目視)	色 相 [b 値]	ヘイズ [%]	光線透過率 [%]	アイソット衝撃強度 [kg·cm/cm]	末端水酸基濃度 [%]
実施例 1	0.62	異常なし	1.0	0.7	90.1	103	5
実施例 2	0.57	異常なし	0.9	0.6	90.5	94	6
実施例 3	0.60	異常なし	1.0	0.6	90.3	101	0
実施例 4	0.58	異常なし	1.0	0.7	90.3	95	0
比較例 1	0.47	異常なし	1.6	1.0	89.5	75	10
比較例 2	0.58	異常なし	2.5	1.1	88.3	92	6
比較例 3	0.58	黒点異物有り	1.3	1.5	88.0	90	7

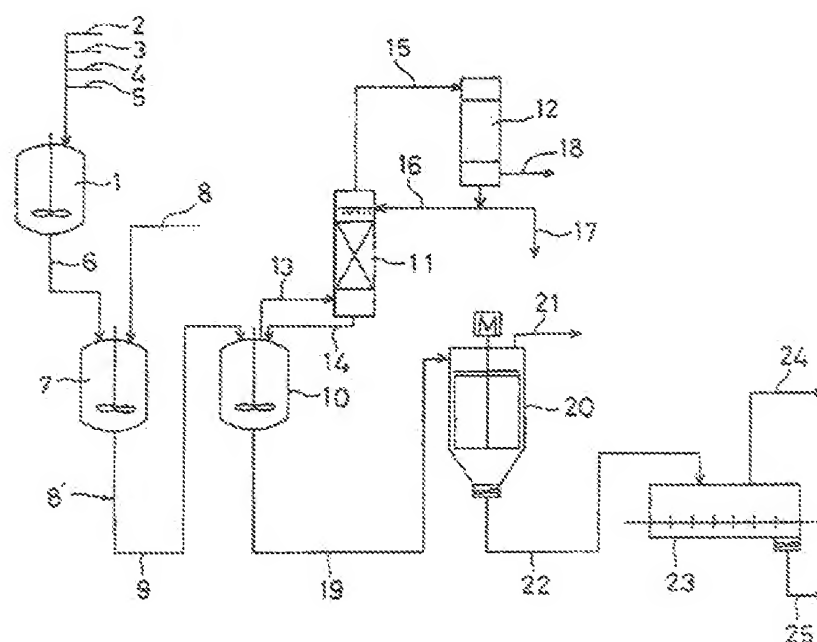
## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るポリカーボネートの製造方法を実施するための代表的な工程図の一例である。

- 1…撹拌反応槽  
 2、3、4、5…原料導入管  
 6…撹拌反応槽  
 7…撹拌反応槽  
 8、8'…検量導入管 11…蒸留塔  
 12…凝縮器  
 17…フェノール回収用導管  
 18…ベント用導管  
 20…造心溶着型集発装置  
 21…ベント用導管 23…成型機枠重合槽  
 24…ベント用導管  
 25…取り出し口

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

第 1 図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成6年(1994)11月29日

【公開番号】特開平2-153923  
 【公開日】平成2年(1990)6月13日  
 【年次号数】公開特許公報2-1540  
 【出願番号】特願昭63-308388  
 【国際特許分類第6版】  
 G06G 64/36 NPU 8933-47

特 許 補 正 書

平成5年3月29日

特 許 庁 長 官 殿 へ 送 附 申 出 書 第 1 号

1. 事件の表示  
 昭和53年 特 許 願 第308, 388号  
 昭和53年12月8日提出の特許願(1)
2. 発明の名称  
 ポリマーゲネットの製造方法
3. 補正をする者  
 事件との関係 特許出願人  
 名 称 日本フーイープラスケッス株式会社
4. 代 理 人 (補正番号11)  
 住 所 東京都品川区西五反田二丁目19番2号  
 栄 久 ビル 3 階  
 〔電話番号(101)2181〕  
 名 称 日経 弁護士 鈴木 俊 一 郎
5. 補正申請の目的  
 特 許 補 正
6. 補正の対象  
 明細書の「発明の詳細な説明」の項。
7. 補正の内容  
 別紙の通り

補正の内容

- (1) 明細書第2頁第8行目から第4行目の「11」を介して発明第12に導入し、発明フェノール樹脂第13」を「11」を介して発明第11に導入し、発明フェノール樹脂第14」に訂正。
- (2) 明細書第2頁第8行目の「発明第14」を「発明第12」に訂正。
- (3) 明細書第2頁第19行目の「発明第13」を「発明第11」に訂正。
- (4) 明細書第2頁第2行目の「発明第14」を「発明第12」に訂正。
- (5) 明細書第3頁第5行目から第7行目の「(9, 541/8)」を削除。
- (6) 明細書第3頁第9行目の「2g-ホル」を「セロセル」に訂正。
- (7) 明細書第3頁第10行目の「g-ホル」を「セロセル」に訂正。
- (8) 明細書第3頁第12行目、第14行目および第15行目の「g-」を削除。

(9) 明細書第30頁第19行目の「g」を削除。

(10) 明細書第37頁第1行目の「g」を削除。

(11) 明細書第38頁第15行目、第16行目および第17行目の「g」を削除。

(12) 明細書第40頁の図1を別紙の如く訂正。

表 1

	瞬間粘度 [η] dl/g	外 観 (目視)	色 相 [b値]	ヘイズ [%]	光線透過率 [%]	アイソット衝撃強度 [kg・cm/cm]	末端水酸基濃度 [%]
実施例1	0.62	異常なし	1.0	0.7	90.1	103	5
実施例2	0.57	異常なし	0.9	0.6	90.5	94	6
実施例3	0.60	異常なし	1.0	0.6	90.3	101	0
実施例4	0.58	異常なし	1.0	0.7	90.3	95	0
比較例1	0.47	異常なし	1.6	1.0	89.5	75	10
比較例2	0.58	異常なし	2.5	1.1	88.3	92	6
比較例3	0.60	黒点異物有り	1.3	1.5	88.0	90	7